

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-230953

⑬ Int.Cl.⁴C 22 C 33/04
C 21 C 5/28

識別記号

庁内整理番号

E-8417-4K
Z-6813-4K

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 中・低炭素フェロマンガンの製造方法

⑯ 特 願 昭61-75331

⑰ 出 願 昭61(1986)3月31日

⑱ 発 明 者 山 本 浩 太 郎 神戸市須磨区大黒町3-3-26
⑲ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
⑳ 代 理 人 弁理士 植木 久一

明 細 書

1. 発明の名称

中・低炭素フェロマンガンの製造方法

2. 特許請求の範囲

高炭素フェロマンガンの溶湯を対象とし、酸素ガスの上吹きと酸素および不活性ガスの底吹きによって所定炭素量まで脱炭する第1工程と、酸素ガスの底吹きと不活性ガスの底吹きを併用して所望の炭素量まで脱炭する第2工程からなり、前記第1工程および第2工程の実施途中および／または第2工程の終了後にMn酸化物及び還元剤を添加することによって溶湯中のMn量を調節することを特徴とする中・低炭素フェロマンガンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高炭素フェロマンガンの溶湯を吹錬して中・低炭素フェロマンガンを製造する方法に関し、詳細には脱炭の進行を2段階に分けて制御することにより、Mn歩留りに悪影響を与えること

なく効率良く目標C量を達成することのできる中・低炭素フェロマンガンの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

中・低炭素フェロマンガンを製造する従来の方法は、所謂シリサイド法と呼ばれる方法であって、Fe-Mn合金に対するC及びSiの相互溶解度を利用することによって目標C含有量のSi-Mn溶湯を製造し(電気炉)、これにMn鉱石等のMn酸化物を添加してSi-Mn中のSiを酸化除去するのが常法であった。この方法は電気炉を使用するものであるが電力コストの比重が高いという経済上の問題を内包する他、上記酸化除去によって大量に副生するSiO₂を捕足する為の塩基性酸化物(例えばCaO)を同じく大量に使用する必要があり、スラグ量が多くなるという操業上の問題もある。しかも該スラグ中には回収対象となるほどに多くはないけれどもそのまま投棄するには公害発生を惹起する程度の量のMnが混入しているので、スラグ処理に細心

の注意を払わなければならないという問題も抱えている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

そこで特公昭57-27166号に開示されている様な酸素ガス吹錬法、即ち高炭素フェロマンガンを溶湯を対象としてこれに酸素ガスを吹込み、酸素による脱炭を利用して中・低炭素フェロマンガンに変換するという方法が提案されている。この方法を更に詳細に検討すると、酸素吹込みの実施に先立って高炭素フェロマンガンをその融点より100℃以上高くまで加熱しておく（炉ガスジャケットノズルを使用する）、酸素の吹込みに当たっては1900℃近い高温に昇温させて脱炭の促進を図り、一方酸素吹きによって形成されるMn酸化物は石灰および珪素合金の添加によって還元回収するという構成が採られている。しかしながらMnは沸点が比較的 low かつ蒸気圧も高いので、上記酸化による損失だけでなく蒸発による損失を考慮する必要がある、電力コストの代りにMn歩留りが低いという面でコスト高を避ける

酸素の吹込みを上吹き、底吹き共完全に停止し、その後は底吹不活性ガスによって溶湯の攪拌を行なうと共に、上記脱炭プロセスにおいて形成されたMn酸化物をSi合金やAl等の還元剤を投入することによって還元（Mnを回収）し、中・低炭素フェロマンガンを製造するという方法が提案されている。しかしこの方法で使用される底吹酸素ガス量は上吹酸素ガス量の高々6～7%止まりである為炭素濃度を中・低炭素領域まで下げようとするならば、該炭素濃度領域では脱炭酸素効率が低いことに鑑み、かなりの時間に亘って上底吹き吹錬を実行しなければならなくなる。従って酸素吹込総量の増大とこれに伴うMn酸化ロスの増大という問題が顕著になり、該脱炭プロセスに続いてSi合金等によるMn酸化物の回収という工程を付加するにしても、Si合金等の還元剤自身が高価効果であるから、金体として考えれば極めて不経済な方法であると言わざるを得ない。

本発明は従来技術における上記の如き欠点を憂慮してなされたものであって、安価な高炭素フェ

ロマンガンを原料として吹錬するという点は踏襲するが吹錬中のMn酸化をできる限り抑制することによって経済的に中・低炭素フェロマンガンを製造し得る方法を提供しようとするものである。即ち吹錬中に燃焼するMn量を極力抑制することとしたので、Mn量の低減をMn酸化物や還元剤の投入によって補償するにしても、その為の原料コストを最小限に抑えることのできる吹錬方法の確立を目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記従来技術の欠点を分析し、脱炭酸素効率の大きい前期と、脱炭酸素効率の小さい後期にかけて吹錬方式を制御することを骨子とする本発明を完成した。即ち本発明に係る中・低炭素フェロマンガンの製造方法とは、高炭素フェロマンガンを溶湯を対象とし、酸素ガスの上吹きと酸素および不活性ガスの底吹きによって所定炭素量まで脱炭する第1工程と、酸素ガスの底吹きと不活性ガスの底吹きを併用して所望の炭素量まで脱炭する第2工程に分けて吹錬すると共に、

前記第 1 工程および第 2 工程の実施途中および／または第 2 工程の終了後に Mn 酸化物及び還元剤を添加することによって溶湯中の Mn 量を調節する（製品の Mn 含有率を高める）様に構成した点に要旨を有するものである。従って本発明は高炭素フェロマンガンを製造する際、比較的高炭素濃度領域（例えば C 濃度：3.0 ～ 2.5 %）を経て（第 1 工程）中炭素フェロマンガンを（例えば C 濃度：1.9 ～ 1.7 %）に到達（第 2 工程）する方法と、同じく高炭素フェロマンガンを製造し、一般的な中炭素の炭素領域（例えば C 濃度：2.5 ～ 1.9 %）を経て（第 1 工程）低炭素フェロマンガンを（例えば C 濃度：0.85 ～ 0.70 %）に到達（第 2 工程）する方法を包含している。そして Mn 量の補償については、任意の時点で Mn 酸化物と還元剤を投入し、吹錬中に形成された Mn 酸化物および追加投入した Mn 酸化物を還元し、金属 Mn として溶湯中に残留させることとした。尚吹錬途中で Mn 酸化物を投入して MnO の量を高めると、Mn の酸化反応平衡が被酸化方向に傾くのを

また MnO の含量が高いほど上記反応式は右方向に進み易くなって脱炭が促進される。さらに C の含量が高いほど脱炭が促進される。これらの傾向を概括すると、高炭素フェロマンガンの脱炭吹錬は、低温側で実施した方が安全であり、低温吹錬における C 酸化の促進は P_{CO} の低減と Mn 酸化物の投入によって解消する方が有利であるという指針が得られる。尚ここで添加される Mn 酸化物としては一般に Mn 鉱石が使用される。しかしその種類が限定されるものではなく、Mn 酸化物を含有するものであれば何でもよい。例えば高炭素フェロマンガンをシリコンマンガンを製造するときに副生する Mn スラグや Mn 電池の廃棄物なども利用できる。但し Mn 鉱石や Mn スラグの様に SiO_2 を含有するものを添加するときは、Mn 酸化物の含量を高める上でもスラグ層を塩基性に保つ必要があり、 CaO 等を加えて塩基度を高めることが推奨される。

ところで原料となる高炭素フェロマンガンの製造は、還元電気炉やシャフト炉で製造する場合は

多少とも抑制し、むしろ脱炭を促進するという効果をもたらす。

【作用】

高炭素フェロマンガンを酸素吹錬によって脱炭しようとする場合の酸化反応を熱力学的に考察してみると、



$$K = \frac{P_{CO} \cdot a_{Mn}}{a_{MnO} \cdot a_C}$$

$$\log K = -12853 / T + 7.91$$

で示される関係が成立することが知られている。

従って低温では Mn の酸化が優先し、高温では C の酸化が優先するという傾向が認められる。しかし C の酸化によって発生し溶湯の表面に存在する CO の影響を、例えば P_{CO} (CO の分圧) という観点から見ると、低温であっても P_{CO} が低ければ C の酸化が優先するという傾向も認められる。尚温度に関連して述べると、高温側になるほど Mn の蒸発ロスが顕著になるという傾向がある。

これらからの出湯温度、または脱炭炉やアーク炉による再溶解で製造する場合は溶け落ち温度によって決まってくるが、いずれにしても必要以上の高温は Mn の蒸発ロスを招くので可及的に低温であることが望ましく、一般的には 1300 ～ 1400 °C 程度で行なわれることになる。従って吹錬の初期には溶湯温度が低く、また C の含量も高いのでこの点では前記指針に沿っているという利点がある。しかし低温吹錬における Mn の酸化反応は必ずしも十分低いという訳ではなく、本発明の第 1 工程では酸素ガスの上下吹きを併用することとしているので、初期の吹錬では C の酸化と Mn の酸化がいずれも顕著に進行する。そしてこれらの酸化反応による発熱は溶湯温度の上昇をもたらす、それに従って脱炭酸素効率も 60 ～ 90 % に上昇する。

こうして脱炭反応が進行し、フェロマンガンの C 濃度が 2 % 前後まで下ってくると、溶湯温度が高くなるにもかかわらず脱炭酸素効率が低下しはじめ、相対的に Mn の酸化反応が顕著に進行

する。

従って本発明ではこの段階で酸素の上吹きを中止し、それ以上の脱炭は底吹酸素に主役を荷なわせることとする。即ちCの量が低下した状態での脱炭はCの拡散律速で進行するので第2工程では酸素の底吹きと不活性ガスの底吹きによる穏やかな脱炭を行なわせることとし、脱炭の進行に応じて酸素比率（酸素ガス量／不活性ガス量）を低下させる。最後には不活性ガスの単独底吹きでしめくくこともある。酸素比率が低下した分は不活性ガス吹込量の相対的増大又は絶対的増大によって不活性ガス比率の増大となって現われ、脱炭酸素効率が比較的高レベルに保持されるので、Mn酸化の少ない状態で脱炭が促進され、目標とする炭素レベルまで吹錬を続行する。尚第2工程中においてもMn酸化物を投入して脱炭の進行に寄与し得ることは言うまでもない。また本発明で使用される不活性ガスとしては一般にArやN₂が汎用されるが、底吹ノズルの保護を目的とする場合は炭化水素系ガスの使用も可能であり、もと

大させる様に工夫している。尚上記還元剤としては、フェロシリコン、金属Si、シリコマンガ、金属Ca、金属Al等を非限定的に例示することができる。

尚Mn酸化物は吹錬の進行中に添加することが推奨されるが、脱炭でのMn酸化物が少ないときは吹錬終了後であってもかまわない。

以上で本発明の重要ポイントを説明したが、次に本発明を実施する上で好適な条件を説明する。

まず脱炭の第2工程における不活性ガスの底吹量は、底吹き酸素ガス100容量部に対して20容量部以上とすることが好ましく、20容量部未満であると脱炭効果の不十分によって脱炭酸素効率の増大が少なくなり、その結果として脱炭の進行が抑制され、結果的にMnの酸化ロスが増大する。従ってより好ましい量は50容量部以上である。しかし不活性ガス量が過剰になると溶湯温度を低下させ、前述の如くMnの酸化が促進される。従って好ましい上限は400容量部であり、

よりその種類は本発明を制限するものではない。

又酸素底吹きと不活性ガス底吹きは、単管ノズルを介して行なっても良いが、2重管以上の複層ノズルを使用し、内管から酸素ガスを、外管から不活性ガスを次々吹込む様に構成しておけば、ノズルの熱損防止という意味で好結果が得られる。

以上述べた様に本発明では、炭素濃度の推移または脱炭酸素効率の変化を見合わせながら2段階に分けて効率的な脱炭を行なうので、Mnの酸化ロスを可及的に抑制される。しかしながら吹錬工程中のMn酸化ロスは、これを完全に防ぎ得る訳ではない。また吹錬温度の調節剤として冷却剤（一般に中・低炭素フェロマンガノ塊）を投入する場合があるが、該冷却剤中のMn量が少なければ吹錬終了時のMn含有量も当然低くなるし、前述の様にMn酸化物の投入が必須要件となっている本発明では吹錬終了後のMn酸化物量はかなり多くなる。そこで本発明では還元剤を投入（一般的には酸素吹錬後である方が好ましい）してスラグ中のMn酸化物を還元し溶湯中のMn量を増

更に好ましい上限は200容量部である。上記は本発明を包括して述べる場合であって、目的とするフェロマンガン中の目標C量に応じて増減することが望まれる。例えば中炭素フェロマンガ（たとえばC濃度：1.9～1.7%）を目標とする場合は、第1工程における目標C濃度をたとえば3.0～2.5%とし、第2工程における不活性ガスの底吹量を20～100容量部（対酸素底吹き100容量部）に調節し、一方低炭素フェロマンガ（たとえばC濃度：0.95～0.70%）を目標とする場合は第1工程における目標C濃度をたとえば2.5～1.9%とし、第2工程における不活性ガスの吹込量を50～200容量部（同）に調節することが例示される。

次に該第2工程における溶湯温度の制御を説明する。本発明は目標C濃度を2段階に分けて吹き下げる様に制御しており、第1工程においては中間目標として掲げる所定量の炭素濃度まで一気に脱炭しているので、第2工程において更に所望の炭素濃度まで吹下げる為の負荷が軽減されてい

る。従って第2工程では溶湯温度を必要以上に高める必要はなく、1800℃以下で十分である。1800℃を超えるとMnの蒸発が盛んになるので回避しなければならない。但し低温になり過ぎると、前述の如くMnの酸化が進行し易くなるのでできる限り高温側、具体的には1650℃以上にして脱炭酸素効率の維持を図り、脱炭の進行に寄与せしめることが推奨される。

上記説明における第1工程から第2工程への切り替えポイントは、C濃度が所定値になることを一応の基準としたが、第1工程の吹錬中に脱炭酸素効率の推移をチェックしておき、ある値以下(例えば40~25%)になれば第2工程への制御に切り替えるという風に制御することも本発明の技術的範囲に含まれる。

以上の様に第1工程は上吹酸素を中心とする脱炭を行ない、第2工程では底吹酸素と底吹き不活性ガスの協力による脱炭作業を行なう方法を採用し凡つMn化合物の投入によって脱炭に好適な条件を作る様に構成したので、第1図に示す様に、第

2工程における脱炭酸素効率を40~50%のレベル(破線)に維持することも可能であり、従来のように1段で最終目標濃度まで脱炭していた場合(第1例の実線最終段、脱炭酸素効率:5~15%)に比べて効率の良い脱炭を行なうことができる。

[実施例]

実施例1

MgO-C系レンガを内張りした内径600mmの反応容器の容器底部中央に設置した2重管ノズルより、内外管合計0.4Nm³/分のArを吹きながら高炭素フェロマンガンを溶湯(第1表参照)450kgを装入した。装入後の溶湯温度は1325℃であった。その後底吹きノズル外管よりArを0.25Nm³/分、内管より酸素0.5Nm³/分の速度で吹き込むと同時に、容器の上部に設置した水冷ランスより酸素を1.5Nm³/分の速度で吹き込み22分間吹錬を行なった。その後上吹き酸素を停止して底吹き吹錬のみを19分間続けた。この間Mn鉱石を60kg、生石灰を30kg少しずつ

添加した。そして吹錬終了後はAr(0.4Nm³/分)を底吹きしつつフェロシリコン25kgと生石灰25kgを分割投入し、最後に除渣、出湯しメタルを铸造した。添加物の成分は第2表に併記した。Arリンス終了時の溶湯の成分組成及び温度は第1表に示す通りでありMn含有量の高い低炭素フェロマンガンを製造できた。また铸造したメタルは369kgであり、歩留は75.1%であった。

実施例2

実施例1と同様の反応容器をもちいて脱炭精錬を行なうにあたり、底吹き2重管ノズルより0.4Nm³/分のArを吹きながら第1表に示した高炭素フェロマンガンを溶湯500kgを容器内に装入した。装入後の溶湯温度は1350℃であった。その後底吹きノズルの外管よりArを0.25Nm³/分、内管より酸素を0.5Nm³/分の速度で吹き込むと同時に容器上部に設置した水冷ランスより酸素を1.5Nm³/分の速度で吹き込み26分間吹錬を続行した。この間にMn鉱石40kg、生石灰20kg

を投入した。その後上吹き酸素を停止し、酸素0.5Nm³/分で22分間継続して吹錬を終了した。この間にMn鉱石20kg、生石灰10kgを分割投入した。吹錬終了後底吹きノズルよりArのみを内外管合計0.4Nm³/分で吹き込みながら渣石15kg、フェロシリコン55.5kg、生石灰84kgを分割投入し、除渣後出湯、铸造した。铸造終了時のメタル成分は第1表に示すとおりであり、またMn含有量の高い低炭素フェロマンガ人が得られた。铸造したメタルは474kgで歩留は88.4%であった。尚添加物の成分は第2表に併記した。

(以下空白)



第 1 表

	Mn	C	Si	P	S
高炭素フェロマンガソ浴湯	76.7	8.7	0.20	0.100	0.005
実施例 1	77.4	0.81	0.23	0.036	0.008
実施例 2	78.3	0.78	0.07	0.110	0.008

(重量%)

第 2 表

フェロシリコン	Si : 73.5, C : 1.54 P : 0.017, S : 0.013
Mn 鉱石	T. Mn : 58.7, T. Fe : 3.8 P : 0.07, S : 0.02 CaO : 0.1, SiO ₂ : 4.8 MgO : 0.2, Al ₂ O ₃ : 4.2
生石灰	CaO : 98.0
螢石	CaF ₂ : 98.5, SiO ₂ : 1.0

(重量%)

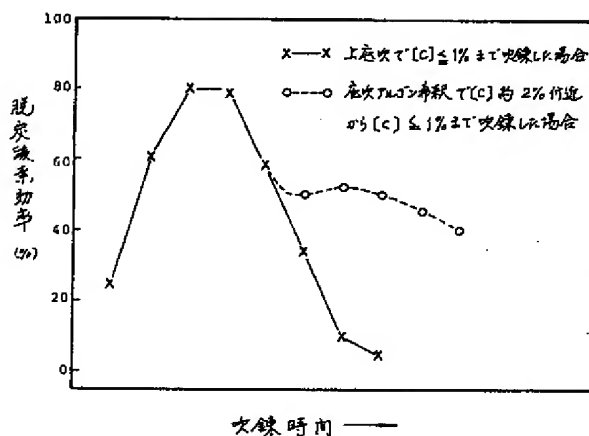
[発明の効果]

本発明は上記の様に構成されているので、脱炭の進行を効果的に制御することができ、従来のシリサイド法や他の酸素脱炭法より経済的に中・低炭素フェロマンガソを製造できる様になった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は上底吹きによる脱炭酸素効率の変化を示す図である。

第 1 図



出願人 株式会社神戸製鋼所

代理人 弁理士 植木久

